



特許第

(特許法第38条ただし書
の規定による特許出願)

昭和48年8月31日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ベンゾグアナミン系樹脂の微細硬化樹脂の製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者

大阪府豊中市新千里北町2丁目10番4号
日本触媒化学工業株式会社
代表取締役 北野 晴

他 / 名

4. 特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
(462) 日本触媒化学工業株式会社
代表取締役 北野 晴

5. 代理人

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
日本触媒化学工業株式会社 東京支社
平井 清夫

明 細 書

1. 発明の名称

微細硬化樹脂の製法

2. 特許請求の範囲

1. ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミン
100~500重量部とメラミン0~50重
量部とからなる混合物とホルムアルデヒドと
を、ベンゾグアナミンもしくは該混合物1モ
ルに対して1.2~3.5モルの割合で、PB5~
10の範囲にて反応させ、メタノール混和度
0~150%の範囲の可溶可融性樹脂とした
後、攪拌状態下にある保護コロイド水溶液に
投入し可溶可融性樹脂の乳化物を得、これに
硬化触媒を加えて40~60℃の範囲の温度
で少なくとも1時間保持した後、常圧または
加圧下で60~200℃の範囲の温度で硬化
させることを特徴とする微細硬化樹脂の製法。

2. ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミ
ン100~500重量部とメラミン0~50重

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-45852

④公開日 昭50.(1975) 4.24

②特願昭 48-97358

②出願日 昭48.(1973) 8.31

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号 7195 45

7195 45

7195 45

⑤日本分類

251D242

265C43

265C431

⑥Int.Cl²

C08L 61/26

C08G 12/34

量部とからなる混合物とホルムアルデヒドと
を、ベンゾグアナミンもしくは該混合物1モ
ルに対して1.2~3.5モルの割合で、PB5~
10の範囲にて反応させ、メタノール混和度
0~150%の範囲の可溶可融性樹脂とした
後、攪拌状態下にある保護コロイド水溶液に
投入し可溶可融性樹脂の乳化物を得、これに
硬化触媒を加えて40~60℃の範囲の温度
で少なくとも1時間保持した後、常圧または
加圧下で60~200℃の範囲の温度で硬化
させ、得られる硬化樹脂を分離洗浄し、乾燥
し、解集塊することを特徴とする微細硬化樹
脂の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ベンゾグアナミン系樹脂から導
びかれた微細硬化樹脂の製法に関するもので
ある。

従来、メラミンあるいは尿素とホルムアル
デヒドとを反応させて得られるアミノ樹脂水
溶液に硫酸などの硬化触媒を加え、攪拌下で

樹脂を重合させ微細硬化樹脂とする方法は公知である（例えば、特公昭52-5743号、特公昭43-29159号、特公昭46-38087号、英国特許サ1301007号）。しかし公知方法では、アミノ樹脂が硬化触媒存在下で急速に硬化し不溶不融の硬化樹脂となるため、幾つかの欠点がある。例えば均一な粒子径の微細硬化樹脂を得るためには、厳密に管理された条件下に硬化させる必要があり、そしてそのような条件下でもなお均一な粒子径とすることが困難であるという欠点がある。また公知方法でも、染色された微細硬化樹脂はアミノ樹脂が水溶液の状態にある段階で水溶性染料を用い該樹脂を染色し硬化させる手順で得られるものの、染料で染色する時点が限定的で、しかも酸性を示す染料では樹脂の硬化が進み不溶不融の硬化樹脂となるため、染色が不十分となる重大な欠点を有している。

本発明者は、従来公知方法の欠点を克服するため鋭意研究した結果、ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミンとメラミンとの混合物とホル

ムアルデヒドとを反応させて得られる特定の可溶可融性樹脂を攪拌状態下にある保護コロイド水溶液に投入して得られる乳化物に重合触媒を加え、比較的低い温度で特定時間保持した後、比較的高い温度で合させ、得られる硬化樹脂を分離洗浄し、乾燥し、解集塊することにより均一な粒子径の微細硬化樹脂が得られ、しかもこのような方法にしたがえば水溶性、油溶性にこだわることなく種々の染料を可溶可融性樹脂とする段階、乳化物とする段階、乳化後の段階などの幾つかの段階で反応系に添加するだけで染色された微細硬化樹脂が得られ、該樹脂は樹脂顔料と広い分野で有効に使用できることを見出して本発明を完成させたものである。

したがって、本発明の目的は、均一な粒子径を有するベンゾグアナミン系微細硬化樹脂の製法および該製法に基づく微細硬化樹脂を提供する点にある。他の目的は、均一粒径を有し染色されたベンゾグアナミン系微細硬化樹脂の製法および該製法に基づく染色された微細硬化樹脂を提供する

点にある。その他の目的は、以下の説明から明らかになるであろう。

本発明は、ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミン1.00～5.0重量部とメラミン0～5.0重量部とからなる混合物とホルムアルデヒドとを、ベンゾグアナミンもしくは該混合物1モルに対して1.2～3.5モルの割合で、 $\text{pH} 5 \sim 10$ の範囲にて反応させ、メタノール混和度0～150%の範囲の可溶可融性樹脂とした後、攪拌状態下にある保護コロイド水溶液に投入し該樹脂の乳化物を得、これに硬化触媒を加えて40～60℃の範囲の温度で少なくとも1時間保持した後、常圧または加圧下で60～300℃の範囲の温度で硬化させ、得られる硬化樹脂を分離洗浄し、乾燥し、解集塊することを特徴とするものである。

本発明で示されるメタノール混和度とは、ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミンとメラミンとの混合物とホルムアルデヒドとの反応生成物25gをメタノール50gに溶解し、25℃に保ちながら水を滴下し、白濁を生じさせるのに要した

水の重量と反応生成物の重量の比に100を乗じた値である。

本発明における可溶可融性樹脂はベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミン1.00～5.0重量部とメラミン0～5.0重量部との混合物とホルムアルデヒドとを、ベンゾグアナミンもしくは該混合物1モルに対し1.2～3.5モルの割合で、好ましくは1.8～3.0モルの割合で水を反応媒体とし $\text{pH} 5 \sim 10$ の範囲、反応温度50～100℃の範囲で反応させて得られるメタノール混和度0～150%の範囲の反応生成物であり、該樹脂は疎水化しており油中水濁型乳化物に近い状態になっている。

このような特定の可溶可融性樹脂は、アセトン、ジオキサン、メタノールなどの有機溶剤に対して可溶であるが、水に対して実質不溶の樹脂である。また、この可溶可融性樹脂は染料との親和性が高く、染料として水溶性、油溶性を問わずいずれの染料を用いても容易に染色することができ、例えば水溶性モノアゾおよびポリアゾ染料、金属含有

アゾ染料、分散性アゾ染料、アンスラキノン誘性染料、アントラキノン誘染め染料、アリザニン染料、分散性アンスラキノン染料、インジゴ染料、酸化染料、フタロシアニン染料、ジフェニルメタンおよびトリフェニルメタン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、チアゾール染料、キサンテン染料、アクリジン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、シアニン染料など種々の染料を用いて染色することができる。

特定の可溶可融性樹脂を調製する際に、ホルムアルデヒドとしてホルムアルデヒドの他にホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒドなどのようにホルムアルデヒドを発性するものであればいずれも使用することができ、これらのうちホルマリンが特に有効に使用することができる。またメラミンの使用量は前記範囲内とすべきであり、該範囲より多く使用すると染料との親和性、特に油溶性染料と親和性が著しく低下し、また縮合反応が急速に進み可溶可融性樹脂とすることができ

を含む水溶液あるいは保護コロイドと油溶性染料を含む水性液に投入し該樹脂の乳化物を得ると同時に染色することができ、さらにまた可溶可融性樹脂の乳化物に水溶性染料または油溶性染料を加え十分に攪拌することによっても染色することができる。特に油溶性染料を使用して染色する場合には保護コロイドと油溶性染料とを含む水性液に特定の可溶可融性樹脂を投入する方法により良好な結果が得られるが、水性系において油溶性染料を用いて良好な結果が得られることは驚くべきことである。水溶性染料を使用して染色する場合には特定の可溶可融性樹脂の乳化物に染料を添加する方法により染料の實質全量が該樹脂へ移行し染色が完全であるというような良好な結果が得られるが、水溶性染料が乳化分散している該樹脂へ優先的に移行し良好な結果が得られることも驚くべきことである。そして、水溶性染料を使用するこのような方法に従えば、特定の可溶可融性樹脂の乳化物を貯蔵しておき、必要に応じて該乳化物に染料を加え染色することができる。

なくなるので好ましくない。PHの範囲についても、PHが5以下であれば反応速度が速すぎて反応の制御が困難で、PHが10以上であればジメチルエーテル結合を有する縮合物となつてしまうので好ましくない。さらにメタノール混和度の範囲についても、混和度が150%以上では水との親和性が大きすぎ、攪拌状態下にある保護コロイド水溶液に投入し乳化させる際に水によつて可塑化され軟弱化し、乳化粒子相互の凝集融着が起るので不適当であり、混和度が0以下、すなわちメタノールに完全に溶解しない樹脂では染料に対する溶解力が弱く樹脂表面が染色されるにとどまり、また樹脂液自体の粘度が高く乳化操作が困難で不適当である。

特定の可溶可融性樹脂の染料による染色は、種々の方法に従つて容易に行うことができる。例えば特定の可溶可融性樹脂を所望の染料とともに攪拌状態下にある保護コロイド水溶液に投入し該樹脂の乳化物を得ると同時に染色することができ、また攪拌状態下にある保護コロイドと水溶性染料

本発明における特定の可溶可融性樹脂の乳化物は、液に強力なせん断力を与え得る攪拌機、例えばコロイドミル、デイスパーミルあるいはホモミキサーを用いて攪拌状態におかれた保護コロイド水溶液に前記の如き特定の可溶性樹脂を投入し十分攪拌することによつて得られるもので、均一な粒径の樹脂が分散する安定な水中油滴型乳化物である。この際、調製中あるいは調製直後の比較的高温の可溶可融性樹脂に保護コロイド水溶液を投入しても良好な乳化物とすることができない。この理由は完全には明らかでないが、樹脂中に保護コロイドが溶解してしまうためにその作用を失うものと考えられる。

保護コロイドとしてはポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、水溶性ポリアクリル酸塩等を挙げるができるが、乳化物の安定性、硬化触媒との相互作用等を考慮すると、これらの中でもポリビニルアルコールが好適である。ポリビニルアルコールは完全ケン化物、部分ケン化物あ

るいは重合度を問わず、いずれのものを用いても好結果が得られる。保護コロイドの使用量は特定の可溶可融性樹脂100重量部に対して0.5〜30重量部、特に好ましくは1〜5重量部である。保護コロイドの使用量を増すことによつて、生成する微粒子の粒径は小さくなる傾向がある。保護コロイドは、前以つて水に溶解させ水溶液として使用される。また必要に応じて、保護コロイド使用量の一部を前以つて水に溶解させ水溶液として使用し、残りをあとで保護コロイド単独もしくは染料と共に添加して使用することもできる。

本発明において特定の可溶可融性樹脂を攪拌状態にある保護コロイド水溶液に投入し該樹脂の安定な乳化物とする工程が必須であり、安定な乳化物を經由させることにより乳化状態の該樹脂に種々の加工を施すことができるという作用効果を期待できるものであり、この点においてメラミン樹脂や尿素樹脂を用いる従来公知方法と根本的に異なるものである。例えば、乳化後に分散している特定の可溶可融性樹脂を水溶性染料で染色する

ことは容易であり、水に不溶の油溶性染料でも水に分散させてから乳化物に添加し40〜90℃の温度に加熱し攪拌するだけで容易に染色ができ、また保護コロイド水溶液に水溶性染料を溶解させておくかあるいは油溶性染料を分散懸濁させておき、特定の可溶可融性樹脂を投入することによつても染色することができる。さらにまた、驚くべきことには、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、トルイジンレッド等の不溶性アゾ染料、さらにはレーキレッドC、カーミン6BD等のレーキ型染料までが特定の可溶可融性樹脂中に溶解して着色された該樹脂の安定な乳化物となる。もちろん乳化前の特定の可溶可融性樹脂に染料あるいは顔料を添加し、前以つて該樹脂を着色してから乳化することもできる。これに対し従来公知方法では、例えばメラミンホルムアルデヒド樹脂で微細硬化樹脂を製造する場合には、水溶性段階にある樹脂を本発明の如く疎水化するまで反応を進めると必然的にゲル化が起り、保護コロイドを用いても乳化させることが実質困難で、水溶性樹脂の

段階から硬化触媒の作用によつて一気に不溶不融の段階まで縮合硬化反応を進めねばならず、したがつて本発明の特定の可溶可融性樹脂の乳化状態を經由させることができず、前記の如き幾つかの重大な欠点を招来する結果となるのである。またメラミンや尿素を主体とする水溶性樹脂では縮合硬化反応が極めて短かい時間で完了し直ちに不溶不融の硬化樹脂となるため、水溶性樹脂の段階でしか加工することができず、例えば染料で染色する場合は水溶性染料に限定されることになり、微細硬化樹脂の多彩な応用は期待できないのである。

乳化状態の可溶可融性樹脂は、硬化触媒を該樹脂の乳化物に加え、触媒存在下に40〜60℃の範囲の温度で少なくとも1時間、好ましくは2〜10時間の範囲の時間保持し、ついで60〜200℃の範囲、好ましくは60〜160℃の範囲の温度に昇温し硬化させることにより、微細硬化樹脂とすることができる。この際、このような前処理をせずあるいは1時間未満の短かい時間で60℃以上に昇温すると、可溶可融性樹脂は部分的にあ

るいは全体に凝集を起し、微細硬化樹脂の他に粗大な粒子あるいは塊状物が生ずるので好ましくない。また10時間より長い時間保持してもそれに比例した効果は期待できず、むしろ樹脂が着色するなどの欠点を招来することがある。さらにまた十分な硬化を行わせるには温度は高い方が望ましいが、200℃以上の温度で硬化を進めると樹脂が劣化し、硬化樹脂の性能が低下するので好ましくない。100〜200℃の範囲の温度で硬化させる場合は加圧下で行われる。そして60〜80℃範囲程度の比較的低い温度で硬化させる場合は、硬化反応を完結させるために硬化樹脂を乳化物より分離し乾燥後、100〜200℃の範囲の温度で該樹脂を加熱することも有効である。

硬化触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸等の酸、これら酸のアンモニウム塩、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸、フタル酸、安息香酸等の有機酸、スルファミン酸などを挙げることで、特定の可溶可融性樹脂100部に対して

0.1～8部の範囲で使用するのが有効である。

微細硬化樹脂は懸濁物の状態で得られるが、懸濁物に硫酸類、スルホン酸類などの如き強酸を適量添加し、該樹脂の粒子を凝集させ、戸別水洗し、減圧または加圧下に常圧から約200℃の範囲の温度で加熱するかあるいはせずして乾燥し、二次凝集力により集塊となつてゐるのを僅かな力、例えば指で軽く押える程度の僅かな力を加えることにより解き、粉末状微細硬化樹脂とすることができる。この際、加熱方式として伝導伝熱による方式、輻射伝熱による方式、対流伝熱による方式、これらを組合せた方式のいずれの方式をも採用でき、中でも熱風を強制的に対流伝熱による方式が乾燥速度や均一な乾燥などの点で優れてゐるので好ましい。乾燥操作の後で、100～200℃の範囲の温度で加熱処理を施すことによつて目的とする微細硬化樹脂の耐熱性、耐水性、耐溶剤性を向上させることができるので、必要ならばこのような加熱処理を施すのが好ましい。しかし、乾燥を比較的高温で行うと乾燥と加熱処理

が同時に行われるので、このような場合には特に加熱処理を必要としないものである。もちろん加熱処理を施さなくとも、本発明の微細硬化樹脂はれた性能を発揮するものである。

本発明の微細硬化樹脂の具体的製法の一例を述べるならば、ベンジグアナミンもしくはベンゾグアナミンとからなる混合物をホルマリンに添加し、PHを5～10の範囲となるよう調整し、50～100℃の範囲の温度で反応させ、反応系全体が均一な溶液になつた段階から反応が進み、反応系が白濁し、メタノール混和度が0～150の範囲の樹脂とした後、撈拌状態下にある保護コロイドを該樹脂に対して1～30重量部の範囲で含む水溶液に投入し、特定の可溶可融性樹脂の乳化物を撈、ついでこれに硬化触媒を該樹脂100重量部に対して0.01～8重量部の範囲で加えて40～60℃の範囲の温度で少なくとも1時間保持した後、常圧または加圧下で60～200℃の範囲の温度に昇温し硬化させることにより微細硬化樹脂の乳化物とする方法を挙げることができる。そして、微細硬

化樹脂の乳化物に適当な酸を加え、分散してゐる樹脂を凝集せしめ集塊とし、戸別水洗し、十分乾燥して水を除去し、必要に応じ乾燥後100～200℃の範囲の温度で0.5～10時間加熱処理し、僅かな力を与えて解集塊させ粉末状微細硬化樹脂とする方法を挙げることができる。また、このような本発明方法の範囲内でその応用として種々の方法を挙げることができる。例えば、特定の可溶可融性樹脂を該樹脂100重量部に対して0.01～30重量部の範囲の水溶性染料または油性染料と共に撈拌状態下にある保護コロイド水溶液に投入し、特定の可溶可融性樹脂の乳化物を撈、ついでこれに硬化触媒を加えて40～60℃の範囲の温度で少なくとも1時間保持した後、常圧または加圧下で60～200℃の範囲の温度に昇温し硬化させることにより、染色された微細硬化樹脂の乳化物とする方法を挙げることができる。また特定の可溶可融性樹脂を撈拌状態下にある保護コロイドと水溶性染料との水溶液または保護コロイドと油性染料との水溶液に投入し、特定の可

溶可融性樹脂の乳化物を撈、ついでこれに硬化触媒を加えて40～60℃の範囲の温度で少なくとも1時間保持した後、常圧または加圧下で60～200℃の範囲の温度に昇温し硬化させることにより、染色された微細硬化樹脂の乳化物とする方法を挙げることができる。さらにまた特定の可溶可融性樹脂の乳化物に硬化触媒および水溶性染料または油性染料を加えて40～60℃の範囲の温度で少なくとも1時間保持した後、常圧または加圧下で60～200℃の範囲の温度に昇温し硬化させることにより、染色された微細硬化樹脂の乳化物とする方法を挙げることができる。そして染色された微細硬化樹脂の乳化物に適当な酸を加え、分散してゐる樹脂を凝集せしめ集塊とし、戸別水洗し、十分乾燥して水を除去し、必要に応じ乾燥後100～200℃の範囲の温度で0.5～10時間加熱処理し、解集塊させ粉末状微細硬化樹脂とする方法を挙げることができる。しかし、このような具体的方法だけで本発明が制限されるものではなく、特許請求の範囲内に含まれる種々の具

体的方法も本発明に含まれることは言うまでもない。

このようにして得られた微細硬化樹脂は粒子径0.1~10μm範囲程度の球状の硬化樹脂で、ベンゾグアナミン系樹脂が本来持つている優れた諸性能、例えば優れた耐熱性、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性や他の種々の樹脂に対する優れた親和性などを、何ら損われることなくそのまま保持し、種々の用途に使用することができる。例えば無染色の微細硬化樹脂はそのままであるいは螢光増白剤と共に各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂やゴムの白色軽量充填剤として有効に使用することができる。また白色顔料として熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム、塗料、印刷インキあるいは造紙の分野で有効に使用することができる。また染色された微細硬化樹脂は、顔料としてプラスチック、ゴム、塗料、印刷インキ、繊維染色などの分野において有効に使用することができる。特に成形加工に200~300℃の高温での加熱をとる可塑性樹脂の着色には、耐熱性、耐ブリード性が

優れているため好適である。

本発明の方法で、特定の可溶可融性樹脂の乳化物に紫外線吸収剤を添加し、硬化させて得られた微細硬化樹脂は、紫外線吸収剤のマスターバッチとして取扱いも容易であり、プラスチック、ゴム、塗料、印刷インキなどの分野において有効に使用することができる。

以下、実施例によつて本発明をさらに詳しく説明する。なお、特にことわらない限り、部は重量部を表わす。

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計を備えた四つ口フラスコにベンゾグアナミン150部、ホルマリン（ホルムアルデヒド分37%）130部および濃度10%の炭酸ナトリウム水溶液0.52部を仕込み混合物とし、系のpHを8.0に調整した。この混合物を攪拌しながら95℃に昇温し、5時間反応させメタノール混和度60%の可溶可融性樹脂を得た。

別にクラレゴパール205（株式会社クラレ製

のポリビニルアルコール部分酸化物、重合度500）8部を水750部に溶解しておき、この水溶液の温度を90℃に昇温し、ホモミキサー（特殊機化工株式会社製、HV-M型）を用い回転数2000r.p.m.で攪拌した。攪拌状態下にあるクラレゴパール205水溶液に上記メタノール混和度60%の可溶可融性樹脂を投入し白色の乳化物を得た。この乳化物を40℃に冷却し、ドデシルベンゼンスルホン酸3部を加え、鋳型攪拌機でゆるやかに攪拌しながら40℃の温度で2時間保ち、ついで50℃、60℃および90℃の温度でそれぞれ2時間づつ攪拌し硬化させ、微細硬化樹脂の懸濁液を得た。

懸濁液から微細硬化樹脂を分別水洗し、フィルターケーキを150℃で5時間加熱し、微細硬化樹脂の集塊物178部を得た。この集塊物を指で軽く押しつぶす程度の弱い力を加えて解集塊し、白色の粉末状微細硬化樹脂とした。

このようにして得られた微細硬化樹脂を走査型電子顕微鏡でしらべたところ、平均粒径0.8μmの球

状であることが判明した。また微細硬化樹脂はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレンなどの各種有機溶剤に対して極めてなじみがよく、しかもこれら有機溶剤による膨潤あるいは溶解は皆無であつた。さらにまた微細硬化樹脂を250℃以上の温度に加熱しても融着、熔融等の現象は、認められなかつた。

なお、本実施例のメタノール混和度60%の樹脂が可溶可融性樹脂であることを確認するため、つぎのような試験を行つた。

乳化物1000部にベタトルエンズルホン酸3部を添加し、6ミルのコットンリター紙に含浸させ、100℃の熱風中で8時間乾燥して樹脂分5.2%、揮発分5.3%の含浸紙を得た。この含浸紙を8枚重ねて圧力30kg/cm²、温度150℃の条件下で1.0分間熱圧し、1.5mm厚の積層板を得、該板についてJIS-K-6911記載手順にしたが

つて絶縁抵抗値を測定した。その結果はつぎのとおりであつた。

常 温	$3.8 \times 10^{11} \Omega$
2時間煮沸後	$5.5 \times 10^9 \Omega$

この事實は、乳化状態の樹脂が溶液状の樹脂と同じく、可溶可融性であることを示している。

比較例 1

実施例1で使用したのと同じ四つ口フラスコにベンゾグアナミン150部、濃度37%のホルマリン130部および濃度10%の炭酸ナトリウム水溶液0.52部を仕込み混合物とし、系のpHを8.0に調整した。この混合物を攪拌しながら95℃の温度で3時間反応させメタノール濃和度200の樹脂を得た。この樹脂を用い実施例1と同じ手順にしたがつて乳化物を調製したところ、攪拌中に既に一部に塊状物が生成し、40℃に冷却する途中で大部分が凝集してしまつた。

比較例 2

実施例1と同じ手順にしたがつて調製した可溶

化物を得た。この乳化物を40℃に冷却し、バートルエンスルホン酸3部を加え、鋸型攪拌機でゆるやかに攪拌しながら50℃で1.5時間保ち、ついで60℃、70℃および90℃の温度にそれぞれ2時間づつ保ち硬化させ、微細硬化樹脂の懸濁液を得た。

懸濁液から微細硬化樹脂を分別水洗し、フィルターケーキを80℃の熱風で2時間乾燥後、140℃の温度で3時間加熱し、微細硬化樹脂の集塊物193部を得た。この集塊物を指で軽く押しつぶす程度の弱い力を加えて解集塊し、白色の粉末状微細硬化樹脂とした。

微細硬化樹脂を走査型電子顕微鏡でしらべたところ、平均粒子径0.65μmの球状であることが判明した。また微細硬化樹脂はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレンなどの各種有機溶剤に対して極めてなじみが良く、しかもこれら有機溶剤によ

可融性樹脂の乳化物にドデシルベンゼンスルホン酸を同様に添加し、70℃の温度で3時間加熱したところ、粒子が粗大化し、一部に凝集物が生じ容器に付着した。

実施例 2

実施例1で使用したのと同じ四つ口フラスコにベンゾグアナミン120部、メラミン30部、ホルマリン（ホルムアルデヒド分37%）162部および濃度10%の炭酸ナトリウム水溶液0.65部を仕込み混合物とし、系のpHを8.0に調整した。この混合物を攪拌しながら95℃に昇温し、4.5時間反応させメタノール濃和度95%の可溶可融性樹脂を得た。

別にクラレポパール117（株式会社クラレ製ポリビニルアルコール完全縮化物、重合度1700）8.5部を水600部に溶解させておき、この水溶液の温度を80℃に昇温し、ホモミキサーを用い回転数約5000r.p.mで攪拌した。攪拌状態下にあるクラレポパール117水溶液に上記メタノール濃和度95%の可溶可融性樹脂を投入し白色の乳

濁液を得た。この乳濁液を40℃に冷却し、バートルエンスルホン酸3部を加え、鋸型攪拌機でゆるやかに攪拌しながら50℃で1.5時間保ち、ついで60℃、70℃および90℃の温度にそれぞれ2時間づつ保ち硬化させ、微細硬化樹脂の懸濁液を得た。

実施例 3

実施例1と同様の手順にしたがつて得た可溶可融性樹脂の乳化物1000部に対して0.04部の螢光増白剤（Kayaphor C. conc. 日本化薬株式会社製）を添加し、以下実施例1と同様の手順で純白の粉末状微細硬化樹脂を得た。

走査型電子顕微鏡によつてしらべた平均粒子径は0.8μmであつた。

実施例 4

実施例2と同様の手順にしたがつて得た可溶可融性樹脂の乳化物900部にローダミンB（カラー・インデックス47170）3部およびローダミン6BCP（カラー・インデックス45160）2部を加え、該樹脂を染色し、以下実施例2と同様の手順でピンクの螢光螢光色を持つ粉末状微細硬化樹脂194部を得た。

微細硬化樹脂の平均粒子径は0.65μmであつた。

実施例 5

実施例 1 と同様の手順にしたがつて得た可溶可融性樹脂の乳化物 280 に紫外線吸収剤チヌビン P (チバ・ガイギー・アクテエン・グゼルシャフト製) 1 部を添加溶解後、実施例 1 と同様の手順で紫外線吸収剤を含有する白色微細硬化樹脂 178.5 部を得た。

実施例 6

実施例 1 で使用したのと同じ四つ口フラスコにベンゾグアナミン 150 部、ホルマリン (ホルムアルデヒド分 37%) 16.2 部および濃度 10% の炭酸ナトリウム水溶液 6.4 部を仕込み、混合物とし、系の pH を 8.0 に調整した。この混合物を撹拌しながら 92℃ に昇温し、4 時間反応させメタノール混和度 78% の可溶可融性樹脂を得た。

別にゴセノール NL05 (日本合成化学株式会社製ポリビニルアルコール完全縮化物、重合度 1000 以下) 10 部を水 800 部に溶解させた後、ステレンイエロー G (バーディツシエ・アニリン・ウント・ゾーダ・ファブリク・アクテエン

グゼルシャフト製油溶性染料) 30 部を加えてホモミキサーを用いて撹拌し分散させた。撹拌状態下にあるゴセノール NL05 とステレンイエローとの水性液に上記メタノール混和度 78% の可溶可融性樹脂を投入しホモミキサーを用い回転数 8000 r.p.m で撹拌し、黄色の乳化物を得た。この乳化物を 40℃ に冷却しドデシルベンゼンスルホン酸 4 部を加え、鋸型撹拌機でゆるやかに撹拌しながら 40℃、50℃、60℃、70℃ および 90℃ の温度でそれぞれ 3 時間加熱し、微細硬化樹脂の懸濁液を得た。

微細硬化樹脂を分別水洗し、フィルターケーキを 90℃ の熱風で 1 時間乾燥後、150℃ の温度で 4 時間加熱し、微細硬化樹脂の集塊物 203 部を得た。この集塊物を指で軽く押しつぶす程度の弱い力を加えて解集塊し、黄色の粉末状微細硬化樹脂とした。

微細硬化樹脂を走査型電子顕微鏡でしらべたところ、平均粒子径 0.92 μ の球状であることが判明した。

この黄色微細硬化樹脂をポリプロピレン (住友化学株式会社製) 100 部に対して 0.3 部の割合で加えドライカラーリングにより着色し、射出成形機のシリンダー温度をそれぞれ 250℃ および 300℃ の条件で射出成形し、43×77mm、厚さ 3mm の試験片を得た。試験片の色を比較したが差異はなく、シリンダー温度による変色は認められなかった。

試験片と軟質塩ビ製白色シートを重ね、その上に 500g のおもりをのせ 30℃ の温度で 3 日間放置後、軟質塩ビシート側をしらべたが色の移行はなかった。また、試験片をフェードメーターで 400 時間照射したが、退色は認められなかった。

なお比較のため、黄色微細硬化樹脂の代りに黄鉛を用いる他は同じ手順にしたがつて射出成形して得た試験片と上記本発明の試験片とを比較したところ、本発明方法に基づく黄色微細硬化樹脂を用いた方が明らかに着色力において優れていた。

実施例 7

実施例 1 と同様の手順にしたがつて得た可溶可

融性樹脂の乳化物に、スミブラスト HL2R (住友化学株式会社製油溶性染料) 30 部とエマルゲン 930 (花王アトラス株式会社製非イオン系界面活性剤) 1 部と水 50 部とを混合して得たペーストを加え、50℃ の温度で 1 時間撹拌し油溶性染料を樹脂側に移行溶解せしめ、以下実施例 1 と同様の手順にしたがつて黄色の粉末状微細硬化樹脂を得た。

黄色微細硬化樹脂を用い実施例 6 と同様の手順にしたがつて試験片を調製し、該試験片について軟質塩ビ製白色シートによるブリード試験を行ったところ、ブリードは皆無であつた。

実施例 8

実施例 1 で使用したのと同じ四つ口フラスコにベンゾグアナミン 150 部、ホルマリン (ホルムアルデヒド分 37%) 16.2 部および濃度 10% の炭酸ナトリウム水溶液 6.4 部を仕込み混合物とした。このときの系の pH は 8.0 であつた。この混合物を撹拌しながら 92℃ で 5 時間反応させ、メタノール混和度 50% の可溶可融性樹脂を得た。

別にスチレンイエロー（バーティツシエ・ア
ニリン・ウント・ソーダ・ファブリク・アクチエ
ンゲゼルンヤフト製、油溶性染料）30部および
クラレポパール205（株式会社クラレ製のポリ
ビニルアルコール部分鹸化物、重合度500）4
部を水176部に添加しボールミルで混合して染
料の懸濁液を得た。

さらに別にクラレポパール205（株式会社ク
ラレ製のポリビニルアルコール部分鹸化物、重合
度500）2.5部を水700部に溶解させ水溶液
を得た。この水溶液の温度を80℃に昇温し、ホ
モキサー（特殊機化工株式会社製、HV-M型）
を用い回転数2000r.p.mで攪拌した。

攪拌状態下にあるクラレポパール205水溶液
に上記メタノール混和度50%の可溶可融性樹脂
と染料の懸濁液とを同時に投入して行き、着色さ
れた乳化物を得た。この乳化物を40℃まで冷却
しドデシルベンゼンスルホン酸6部を添加し、ゆ
るやかに攪拌しながら40℃、50℃および70
℃の温度でそれぞれ2時間加熱し、微細硬化樹脂

の懸濁液を得た。

微細硬化樹脂を分別水洗し、フィルターケーキ
を80℃の熱風で4時間乾燥後、150℃で4時
間加熱し、黄色微細硬化樹脂の集塊物2/2部を
得た。この集塊物は軽く押えるだけで崩れ、微細
な粉末となつた。

走査型電子顕微鏡でしらべたところ、平均粒子
径0.85μmの球状であることが判明した。

実施例 9

実施例8と同様の手順にしたがつてメタノール
混和度50%の可溶可融性樹脂を調整した。

別にクラレポパール205（株式会社クラレ製
ポリビニルアルコール部分鹸化物、重合度500）
6.8部を水610部に溶解しておき、この水溶液
の温度を80℃に昇温し、ホモキサー（特殊機
化工株式会社製、HV-M型）を用い回転数2000
r.p.mで攪拌した。攪拌状態下にあるクラレポ
パール205水溶液に上記メタノール混和度50
%の可溶可融性樹脂を投入して行き、白色の乳化物
を得た。

乳化物を30℃に冷却してから、Aminyl Yellow
E-ONL（カラー・インデックス Acid Yellow
17、住友化学株式会社製酸性染料）16.8部を
加え溶解させ、ついで1規定の塩酸20部および
パラトルエンスルホン酸9部を加えた。その後、
乳化物を40℃、50℃、70℃および90℃の
温度でそれぞれ2時間づつゆるやかな攪拌条件下
で加熱し硬化させ、微細硬化樹脂の懸濁液を得た。

微細硬化樹脂を分別水洗し、フィルターケーキ
を80℃の熱風で3時間乾燥後、150℃で3時
間加熱し、黄色微細硬化樹脂の集塊物19/部を
得た。この集塊物は軽く押えるだけで崩れ、微細
な粉末となつた。

走査型電子顕微鏡でしらべたところ、平均粒子
径0.65μmの球状であることが判明した。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 平井 清夫

6 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 請求 書	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 特許願 本	1 通

2 前記以外の発明者

大阪府豊中市新千里西町3丁目ノ番地

川 原 隆 夫
C-14-101
川 原 隆 夫

手続補正書

昭和48年11月2日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 事件の表示

昭和48年特許願才97358号

2 発明の名称

微細硬化樹脂の製法

3 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目ノ番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 北野 精一

4 代理人

東京都千代田区内幸町ノ丁目2番2号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

平井 満夫

5 補正の対象

出願明細書、発明の詳細な説明の欄

第1行

6 補正の内容

出願明細書をつぎのとおり補正する。

(1) 才7頁才12行

「アルデヒドとしてホルムアルデヒドの他にホルマ」とあるのを

「アルデヒドとしてホルマ」と補正する。

(2) 才7頁才14行

「.....を発生するものであれ」とあるのを

「.....を発生するものであれ」と補正する。

(3) 才8頁才3~才4行

「.....、PHが10以上であればジメチルエーテル結合を.....」とあるのを

「.....、PHが10以上であればジメチレンエーテル結合を.....」と補正する。

(4) 才14頁才4行

「.....、むしろ樹脂が着色」とあるのを

「.....、むしろ生産性が低下」と補正する。

(5) 才28頁才3行

「下にあるコーセノールNLO5と.....」

とあるのを

「下にあるゴセノールNLO5と.....」

と補正する。

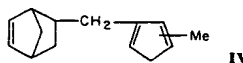
chloride 20.3, and *o*-dichlorobenzene 100 g were refluxed 24 hr at 180–185° to give white powd. polyester [56045–56–8] ($[\eta]$ 0.8 (1 g/100 ml, in 1:1 PhOH–tetrachloroethane at 25°)) with only 37% ignition loss at 500°.

98384q Poly(amide imides). Yamazaki, Yasuo; Suzuki, Takehiko; Irie, Yoji (Nippon Petrochemical Co., Ltd.) *Japan. Kokai* 75 25,697 (Cl. C08G, C07D), 18 Mar 1975, Appl. 73 75,651, 06 Jul 1973; 4 pp. Acyl amide imide carboxylic acids derived from aromatic tricarboxylic acid anhydrides and monoacylated aromatic diamines were self-condensed to give the title compds. Thus, 10 g 1,4,5-naphthalenetetracarboxylic acid anhydride [1146–73–2] was dissolved in 200 ml ethylene glycol, mixed at 120° with 6 g 4-aminoacetanilide [122–80–5], stirred 1 hr at 150–160°, and the sepd. ppts. (11 g) refluxed 30 min with 200 ml AcOH, and dried at 110° to give *N*-(*p*-acetamidophenyl-4-carboxynaphthalimide) [51394–96–8], which was kept 30 min at 390°, refluxed 15 min with 20 ml AcNMe₂, and dried at 110° to give 75% poly(amide imide) [51853–10–2] showing a heat absorption peak at 500° in thermogravimetric anal. at 5°/min. H. Kuroe

98385r Guanamine resin fine powder. Tsubakimoto, Tsuneo; Fujikawa, Iwao (Japan Catalytic Chemical Industry Co., Ltd.) *Japan. Kokai* 75 45,852 (Cl. C08LG), 24 Apr 1975, Appl. 73 97,358, 31 Aug 1973; 10 pp. Benzoguanamine (I) or a >50:50 mixt. of I and melamine is treated with 120–350 mole % HCHO at pH 5–10, and the MeOH-sol. polymer of cloud point 0–150% H₂O is dispersed in H₂O contg. protective colloids, kept >1 hr at 40–60° in the presence of a curing agent, and cured at 60–200° to give fine resin powder. Thus, a mixt. of I 150, 37% HCHO 130, and 10% aq. Na₂CO₃ 0.52 part was heated 5 hr at 95° to cloud point 60%, mixed with 750 parts H₂O contg. 8 parts poly(vinyl alc.) [9002–89–5] at 90° in a homogenizer with agitation at 7000 rpm, cooled to 40°, stirred 2 hr with 2 parts dodecylbenzenesulfonic acid [27176–87–0] at 40°, and stirred 2 hr each at 50, 60, and 90° to give 178 parts powd. resin (II) [26160–89–4] having av. particle diam. 0.8 μ and no soly. in org. solvents. The II was infusible at 250° and can be dispersed well in org. solvents. When the resin at cloud point 200% was dispersed in H₂O, resin agglomerated. Similarly prepd. was benzoguanamine-melamine-formaldehyde resin [25035–72–7] powder.

98386s Fire-resistant resins. Naito, Hisaaki; Hisanaga, Noboru; Tatemichi, Hidemaro (Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd.) *Japan. Kokai* 75 45,851 (Cl. C08LKF), 24 Apr 1975, Appl. 73 96,945, 29 Aug 1973; 15 pp. Fire-resistant resin compns. contain acrylate or methacrylate oligomer having mol. wt./methacryloyl group <1000 and compds. contg. Cl, Br, and/or P in such a way that $(P+1)(B+4) \geq 24$ where P = wt.% of P in the compn., $3B = c + 3b$, c = wt.% of Cl, b = wt.% of Br. Thus, 144 g acrylic acid was added slowly to a mixt. of Epikote 828 380, choline chloride 1, and hydroquinone 0.5g at 80–90°, and heated 6 hr addnl. at 80–90° to give an oligomer(I). P₂O₅ (142 g) was added to 390 g 2-hydroxyethyl methacrylate at –10°, and the mixt. was heated slowly to 80° and kept 2 hr at 80° to give a viscous liq. (II) contg. 11.6% P. A mixt. of 464 g tetrabromophthalic anhydride, 300 g triethylene glycol, 189 g methacrylic acid, 150 cm³ PhMe, 6 cm³ of 98% H₂SO₄, and 0.2 g phenothiazine was refluxed 8 hr to give a viscous polyester(III) contg. 36.3% Br. A mixt. of I 6.90, II 1.72, III 1.38, benzil 0.15, and hexamethylenediamine 0.2 part was placed in a glass mold and uv-irradiated to give a resin having fire resistance rating SE-0, compared with flammable for a similar resin from I 7.77, II 0.86, and III 1.37.

98387t Shock- and impact-resistant plastics. Arrighetti, Sergio; Brancaccio, Aldo; Cesca, Sebastiano; Giuliani, Gianpaolo (SNAM Progetti S.p.A.) *Ger. Offen.* 2,451,839 (Cl. C08F), 07 May 1975, Ital. Appl. 30,786/73, 31 Oct 1973; 17 pp. Impact-resistant plastics were prepd. by the graft polymn.



IV

of acrylonitrile (I), styrene, vinyl chloride, and/or Me methacrylate with copolymers of ethylene (II), propylene (III), and a triene such as 5-[(methyl-1,3-cyclopentadien-2-yl)methyl]-2-norbornene (IV), 1-isopropylidenedicyclopentadiene, or 5-(2,4-dimethyl-1,3-pentadien-1-yl)-2-norbornene. Thus, 20 g II–III–IV copolymer (contg. 2.15 conjugated double-bond units/1000C atom) in 360 g 1:1 benzene-hexane was mixed with I 40, styrene 116, and Bz₂O₂ 1.4 g and heated 20 hr at 70° to give 166 g resin comprising graft copolymer and I-styrene copolymer [9003–54–7] and having Izod impact strength 35 kg/cm². The resin retained 83% of the impact strength during 500 hr in a Weather-Ometer.

98388u Lowering the flammability of polyurethane molding compositions. Vollmer, Hartfrid; Dany, Franz J.; Wortmann, Joachim (Hoechst A.-G.) *Ger. Offen.* 2,356,033 (Cl. C07F, G08GK), 15 May 1975, Appl. P 23 56 033.0, 09 Nov 1973; 22 pp. Compds. (4) such as [H(OCHMeCH₂)_{0.5}OCH₂CH₂O=P(O)(OCH₂CH₂Cl)OCH₂]₂ (I) and [H(OCH₂CH₂)_{0.75}OCH₂CH₂O=

P(O)(OCH₂CH₂Cl)OCH₂]₂C(CH₂Br)₂, were prepd. and used in the manuf. of fire-resistant polyurethane foams. Thus, 2720 grams PCl₃ [7719–12–2] in CH₂Cl₂ was treated slowly with 1224 grams ethylene glycol (II) [107–21–1], aged 2 hr, mixed with 9.9 moles II, treated at 0–5° with Cl, treated slowly with 1175 grams II, mixed (1000 grams) with 2 gram Na₂HPO₄, and treated at 80–100° with propylene oxide [75–56–9] to prep. 1090 grams I which was used (10 grams) with 100 grams polyether polyol and 53.2 grams tolylene diisocyanate to prep. a self-extinguishing polyurethane foam.

98389v Refractory resin compositions. Kimura, Junichi (Ishikawa, Kaoru) *Japan. Kokai* 75 28,545 (Cl. C08LK), 24 Mar 1975, Appl. 73 80,122, 16 Jul 1973; 2 pp. Resins such as polyethylene, poly(vinyl chloride), polystyrene, polyester, polyurethane, epoxy resins, and acrylonitrile-butadiene-styrene resins were mixed with H₃BO₃ [10043–35–3], alkali metal borates, or (and) alkali metal silicates and hyposulfites to give refractory architectural or construction materials.

98390p Cellular or foamed polyurethane from polyethers with and without catalyst. Chapman, John Frederick; Cundall, John H.; Gentles, Robert P.; Johnson, Philip Cowey; Stephenson, Kenneth (Imperial Chemical Industries Ltd.) *U.S.* 3,880,781 (Cl. 260–2.5AC; C08g), 29 Apr 1975, Appl. 833,161, 12 Aug 1959; 6 pp. Catalyst-free prepn. of cellular urethane polymers by a simultaneous interaction of diisocyanate with liq. polyethers, contg. predominantly secondary OH groups, was described. Foam, d. 2.6 lb/ft³ and compression strength 140 lb/2 in.³, was prepd. by mixing oxypropylated sucrose 100, H₂O 4, tri(β-chloroethyl) phosphate 15, condensation products of ethylene oxide and cetyl and oleyl alcs. 1, and diphenylmethane diisocyanate 1795 parts.

98391q Thermoplastic polymers with improved heat resistance. Aya, Toshihiko; Chiba, Kazumasa; Izumi, Zenji (Toray Industries, Inc.) *Japan. Kokai* 75 32,283 (Cl. C08F), 28 Mar 1975, Appl. 73 80,574, 20 Jul 1973; 6 pp. Cyclohexylstyrene derivs. or other arom. alkenyl compds. contg. >50 mole % cyclohexylstyrene derivs. were radically copolymd. (20–95:5–80 wt. ratio) with vinyl compds. contg. electron-accepting groups to give title compds. Thus, *p*-cyclohexylstyrene 76, acrylonitrile 24, azobisisobutyronitrile 0.2, and azobiscyclohexanenitrile 0.1 part were polymd. for 4 and 2 hr resp. at 80 and 115° to give 96.6 parts polymer [56045–53–5] (120° heat deformation temp.), which produced a press-molded article with 690 kg/cm² tensile yield strength.

98392r Poly(diallyl phthalate) latex. Suzui, Akio; Kuri, Takeshi (Osaka Soda Co., Ltd.) *Japan. Kokai* 75 21,083 (Cl. 26(3)C161), 06 Mar 1975, Appl. 73 71,939, 25 Jun 1973; 4 pp. A title latex was prepd. by emulsion polymg. a mixt. of diallyl phthalate (I), a vinyl monomer, and 0.2–10% monomer contg. *N*-hydroxymethyl or *N*-alkoxymethyl radical; by introducing crosslinkable pendant groups, the phys. and chem. properties of the polymer were improved. Thus, an emulsion of Na poly(oxyethylene) alkylphenyl ether phosphate, water, I, Bu acrylate, and *N*-methylolacrylamide was polymd. at 70° for 4 hr with 10% NH₄ persulfate to give an emulsion of solids content 41% and conversion to polymer [56148–41–5] 64%.

98393s Thermosetting resin. Kimura, Tadashi; Tanaka, Hiroyuki (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) *Japan. Kokai* 75 04,226 (Cl. C08L, C09D), 17 Feb 1975, Appl. 70 34,292, 23 Apr 1970; 6 pp. A thermosetting resin is prepd. by mixing a 5:95 to 30:70 copolymer of an unsatd. carboxylic acid amide and an ethylenic unsatd. substance, with a vinyl butyral resin. The copolymer contains an amide group one H atom of which is substituted by CRHOR¹ (R = H or alkyl, R¹ = H or org. group contained by removing OH group from a monovalent alc.). Thus, a mixt. of BuOH 40, Solvesso 150 (I) 55, acrylamide 10, styrene 22, Me methacrylate 15, Bu acrylate 50, methacrylic acid 3, Esurekku BMS (polyvinyl butyral) 10, *tert*-dodecyl mercaptan 1.8, cumene hydroperoxide (II) 0.3 part was heated to 100° in 1 hr, allowed to stand at 100°, and subsequently mixed with 0.5 part II after 3 hr, maleic anhydride 0.3, II 0.5, Bu formacel 21 parts after 5 hr, 0.5 part II after 7 hr, 0.5 part II after 9 hr (after the addn. of Bu formacel H₂O was distd. off), and 72 parts I after 12 hr to give a light yellow transparent resin [27102–22–3] soln.

98394t Removing volatile components from a methacrylate polymer product. Mitsubishi Rayon Co., Ltd. *Neth. Appl.* 74 10,881 (Cl. C08F, B29F), 18 Feb 1975, Japan. Appl. 73 90,827, 15 Aug 1973; 20 pp. Volatiles were removed from bulk or soln. polymd. polymethacrylates by passing the compn. through a screw extruder at >20 kg/cm² and 210–70° and out of a narrow opening into a low pressure zone at 50 mm–1 atm., where most of the volatiles were removed. The remaining volatiles were removed at 250–90° and pressures >50 mm but <1 atm. Thus, a mixt. of Me methacrylate (I) 98.8, Me acrylate (II) 1.2, *tert*-BuSH 0.3, and *tert*-Bu₂O₂ 0.0017 part was polymd. at 160° and 3 kg/cm² to a soln. contg. methyl acrylate-methyl methacrylate polymer [9011–87–4] 59.5, I 39.0, II 0.6, *tert*-BuSH 0.48, and oligomers 0.42%. The soln. was passed through a screw extruder at 30 kg/cm² and 250°, extruded through a 1 mm × 7 mm die into a zone at 160 mm, and passed through a second zone at